



## Si<sub>1-x</sub>Gex混晶半導体の凝固現象に関する研究

著者	高倉 元気
号	92
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	理博第3317号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/00131716">http://hdl.handle.net/10097/00131716</a>

論文内容要旨

(NO. 1)

氏 名	高倉元気	提出年	令和 3 年
学位論文の 題 目	Si <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> 混晶半導体の凝固現象に関する研究		

論文目次

研究の概要・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・1

1. 背景・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・2

    1.1 結晶材料・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・2

    1.2 結晶成長・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・3

    1.3 融液成長の駆動力・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・4

    1.4 融液からの核形成・核形成頻度・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・5

    1.5 結晶の成長形・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・8

    1.6 ファセット面とラフ面・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・9

    1.7 半導体材料・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・10

    1.8 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 混晶半導体・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・10

    1.9 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 混晶半導体バルク結晶の応用例・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・11

    1.10 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 混晶半導体バルク結晶の成長方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・12

    1.11 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 混晶半導体バルク結晶成長における問題点・・・・・・・・・・・・・13

    1.12 合金の急冷凝固組織・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・15

    1.13 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> の融液成長メカニズム・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・15

        1.13.1 固液界面不安定化・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・15

        1.13.2 半導体のデンドライト成長・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・18

    1.14 本研究の目的・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・20

2. 実験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・22

    2.1 原料の洗浄方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・22

    2.2 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 融液からの結晶成長過程のその場観察法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・23

    2.3 SEM-EBSP 装置による方位解析用試料の準備・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・25

    2.4 SEM-EBSP 装置による方位解析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・25

3. 結果と考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・26

3.1	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶半導体の凝固過程における多結晶組織の形成過程	26
3.1.1	実験方法	26
3.1.2	実験結果	27
3.1.2.1	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ ) 融液からの凝固組織	27
3.1.2.2	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ ) 融液からの凝固過程の直接観察	28
3.1.3	考察	36
3.1.3.1	急冷凝固過程における再融解現象の考察	36
3.1.4	まとめ	44
3.2	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶半導体のデンドライト成長	45
3.2.1	実験方法	45
3.2.2	実験結果	46
3.2.2.1	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ デンドライトの直接観察	46
3.2.2.2	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ デンドライトの成長速度	51
3.2.2.3	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ デンドライト結晶の成長方位と双晶界面の間隔	56
3.2.3	考察	63
3.2.3.1	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶デンドライトの成長メカニズム	63
3.2.4	まとめ	66
3.3	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶半導体多結晶の固液界面不安定化	67
3.3.1	実験方法	67
3.3.2	実験結果	68
3.3.2.1	固液界面形状変化の直接観察	68
3.3.2.2	固液界面形状変化と結晶成長速度	72
3.3.3	考察	76
3.3.3.1	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶における固液界面不安定化	76
3.3.4	まとめ	80
4.	総括	81
4.1	本研究のまとめ	81
4.1.1	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶半導体の凝固過程における多結晶組織の形成過程	81
4.1.2	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶半導体のデンドライト成長	81
4.1.3	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶半導体多結晶の固液界面不安定化	82
4.2	本研究の結論	83
4.3	今後の展望	84
	参考文献	86
	謝辞	89
	論文リスト	90

(NO. 3)

本研究は、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  混晶半導体を研究対象として、全率固溶型混晶半導体の凝固現象に関する基礎的な理解を深化させるために実施した。

結晶材料は、建造物、輸送機、情報通信機器、集積回路など、身の回りの多くのデバイスに利用されてきた。現在でも、デバイスの高性能化・高機能化を目指して、新たな結晶材料の創製や既存の結晶材料の高品質化の研究が盛んに行われている。結晶材料を作製する手法には、気相成長法、融液成長法、溶液成長法および固相成長法があるが、大容量の結晶材料を作製するためには、融液成長法が最も適している。

現在、LSI や太陽電池など多くの半導体デバイスで利用されている材料は Si の結晶材料であるが、例えば、トランジスタの高性能化や太陽電池の高効率化を目指して Si に第二成分を添加してバンド構造や電子移動度などを制御する試みが多く行われている。Si-Ge 系は全率固溶型状態図を有しており、広い範囲で格子定数やバンドギャップを制御することが可能である。従って、従来、チョクラルスキー法などにより、高品質な大型バルク結晶を作製することに注力されてきた。一方、融液が結晶化する“凝固過程”を直接観察してメカニズムを解明するといった研究がほとんど行われておらず、組織形成や結晶成長メカニズムに関する基礎的知見が不足している。

そこで本研究では、全率固溶型混晶半導体である  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  混晶半導体を研究対象として、1)凝固過程における結晶化メカニズム、2)デンドライト成長メカニズム、および 3)固液界面不安定化メカニズムを明らかにすることを目的として、“その場”観察実験により各現象を詳細に調べた。

## 論文審査の結果の要旨

全率固溶体型の二成分系混晶半導体材料は、組成を制御することで結晶の格子定数やバンドギャップを広い範囲で制御できるため、様々な半導体デバイスへの応用が期待されている。全率固溶体型混晶半導体の一つであるシリコン（Si）とゲルマニウム（Ge）の二成分系材料  $\{\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x} \ (0 \leq x \leq 1)\}$  は、歪シリコントランジスタ、放射線検出器、太陽電池や高温熱電素子などへの適用が検証されている。一方で、混晶半導体材料を融液成長させる際、状態図における液相線と固相線の間に二相領域が存在するため、結晶化過程が複雑になって高品質な大型バルク結晶を得ることが困難になることが知られている。したがって、高品質な大型バルク単結晶の製造技術やバルク多結晶の組織制御技術を開発するためには、融液成長過程における、凝固組織の形成、結晶粒の成長挙動や固液界面形状など、結晶成長の基礎現象の理解が不可欠である。

本研究では、 $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x} \ (0 \leq x \leq 1)$  を対象として、全率固溶体型混晶半導体の凝固現象を基礎的に明らかにすることを目的とした。様々な組成の  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x} \ (0 \leq x \leq 1)$  融液からの凝固過程を直接観察することにより、（1）凝固過程における多結晶組織の形成過程、（2）デンドライト成長、（3）固液界面不安定化、という 3 つの基礎現象について研究を行った。（1）に関しては、急冷凝固過程において、凝固初期に発生する微細な樹枝状結晶（デンドライト結晶）が降温過程に再び融解する再融解現象が起こることを明らかにし、この原因を熱力学的に考察した。（2）に関しては、デンドライトの成長形態の詳細な観察により、混晶半導体のデンドライトが純 Si や純 Ge のような単成分半導体のデンドライトと同様のメカニズムで成長することを明らかにした。（3）に関しては、固液界面形状が平坦からジグザグ状に変化する様子を直接観察し、固液界面の形状変化（固液界面不安定化）を生じる臨界成長速度が、多結晶では単結晶より小さくなることを明らかにした。

本論文は、第 1 章で、研究背景や従来の研究について概説し本研究の目的を述べた。第 2 章では、実験方法について説明した。第 3 章では、上記（1）～（3）について詳細な実験結果を報告しつつ、 $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  の融液成長過程を考察した。第 4 章で本研究を総括した。

本論文は、全率固溶体型混晶半導体  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  の凝固過程に生じる基礎現象を実験的に明らかにしており、結晶成長学の発展に寄与する成果が得られたと評価できる。この成果は、提出者の高倉元気が自立して研究活動を行うに必要な研究能力と学識を有することを示している。よって、博士（理学）の学位論文として合格と認める。